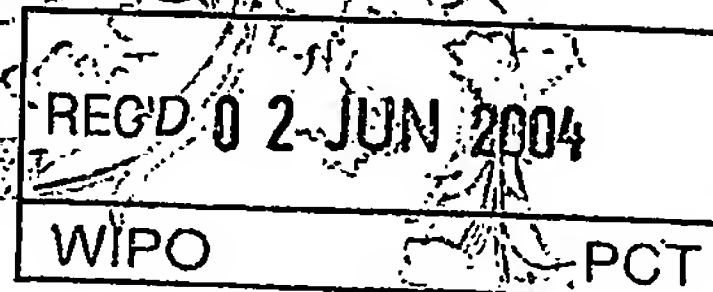


RO/KR 13.05.2004



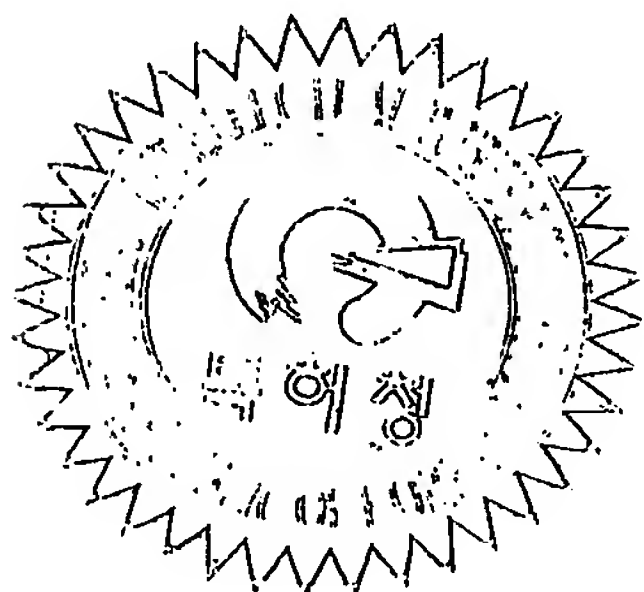
별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0037512  
Application Number

출원년월일 : 2003년 06월 11일  
Date of Application JUN 11, 2003

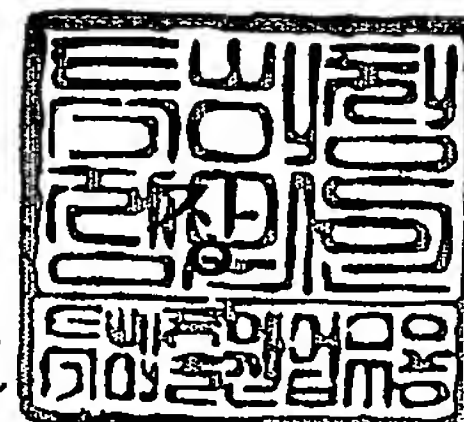
출원인 : 주식회사 엘지화학  
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2004 년 05 월 13 일

특 허 청

COMMISSIONER



PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## 【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.11
【발명의 명칭】	말레 이미드계 공중합 수지의 제조방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR PREPARING OF MALEIMIDE COPOLYMER RESIN
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【명칭】	유미특허법인
【대리인코드】	9-2001-100003-6
【지정된변리사】	김원호
【포괄위임등록번호】	2002-070355-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	한중진
【성명의 영문표기】	HAN, JOONG JIN
【주민등록번호】	710418-1010615
【우편번호】	131-122
【주소】	서울특별시 중랑구 중화2동 297-34
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김태훈
【성명의 영문표기】	KIM, TAE HOON
【주민등록번호】	731125-1109111
【우편번호】	555-050
【주소】	전라남도 여수시 안산동 LG안산사택 신관 203호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전문균
【성명의 영문표기】	CHUN, MOON KYOON
【주민등록번호】	700429-1916616

【우편번호】 555-050

【주소】 전라남도 여수시 안산동 엘지도원사택 2동 205호

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인  
유미특허법인 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	9 면	9,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	21 항	781,000 원
【합계】		819,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)\_1통

## 【요약서】

## 【요약】

본 발명은 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 관한 것으로, 특히 반응기에 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼합물을 각각 분리 투입하여 중합시킨 중합체를 분리기에 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거한 후, 반응기에 상기 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합체 용융체 및 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지는 혼합물을 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시킴으로써 중합전환율이 90 % 이상으로 이미드 치환 반응의 효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가질 뿐만 아니라, 동시에 내열성, 내후성, 및 기계적 물성을 현저히 향상시킬 수 있는 연속괴상중합 또는 용액중합에 의한 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 관한 것이다.

## 【색인어】

이미드 치환 공중합 수지, 방향족 비닐 단량체, 불포화 디카르복실산 무수물 단량체, 분리기, 제1급 아민, 이미드 치환 반응, 연속괴상중합, 용액중합, 내열성

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

말레 이미드계 공중합 수지의 제조방법 {METHOD FOR PREPARING OF MALEIMIDE COPOLYMER RESIN}

## 【발명의 상세한 설명】

## 【발명의 목적】

## 【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <1> 본 발명은 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 중합전환율이 90 % 이상으로 이미드 치환 반응의 효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가질 뿐만 아니라, 동시에 내열성, 내후성, 및 기계적 물성을 현저히 향상시킬 수 있는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 관한 것이다.
- <2> 일반적으로 내충격성, 가공성, 내약품성, 표면광택 등이 우수한 내열성 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 수지(acrylonitrile-butadiene-styrene resin, ABS)는 사무용 기기, 가전기기의 전기전자 기기와 자동차 등의 내외장재 부품용으로 다양하게 사용되고 있으며, 점차적으로 보다 높은 내열성을 갖는 고기능 내열수지가 요구되고 있다.
- <3> 통상, ABS 수지의 기본수지로 사용되는 스티렌-아크릴로니트릴(SAN) 수지는 내화학적, 기계적 성질, 투명성 등이 우수하고, SAN이 그래프트된 고무 입자와의 상용성이 매우 우수한 특성이 있다. 이에 따라, SAN 수지는 여러 방면에서 다양하게 사용되고 있으나, 내열성이 우수하지 못하여 고온에서 사용되는 내열 ABS계 수지에 직접 적용되기 어렵다는 문제점이 있다. 따라서, 내열성을 확보하기 위한 내열 ABS계 수지의 제조시 다른 첨가물을 투입해야만 한다.

- <4> 내열 ABS계 수지의 원료로 사용되는 높은 내열성을 갖는 내열 수지를 제조하는 방법에는 여러 가지가 있다.
- <5> 그 중 하나가 불포화 디카르복실산 무수물계와 스티렌을 공중합시켜 내열 수지를 제조하는 방법으로, 특히 불포화 디카르복실산 무수물계로는 말레산 무수물이 주로 사용된다. 상기의 방법으로 제조되는 공중합체는 대표적인 교대배열 공중합체로 높은 내열도를 가지나, 무수물 작용기로 인하여 내후성이 좋지 않고, 고온에서 열적으로 분해하여 가스가 발생하는 등 심각한 열적 변형이 불가피하기 때문에 적용상 많은 문제점이 있다.
- <6> 상기의 문제점을 해결하기 위하여 최근에는 열적으로 안정한 환형이미드를 도입하여 내열수지에 적용하는 새로운 방법이 각광을 받고 있다. 구체적으로, 스티렌-말레산 무수물 공중합체에 제1급 아민을 투입하여 스티렌-말레산 무수물 공중합체 주사슬 중 말레산 무수물을 공격함으로써 말레이미드로 치환을 시키는 방법이다. 최근 내열 ABS계 수지에 대한 연구 또한 스티렌과 말레이미드의 공중합보다는 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 제1급 아민으로 치환반응시켜서 말레이미드가 포함된 공중합체를 생산하는 중합공정에 집중되고 있다.
- <7> 일본공개특허공보 소58-11514호는 중합변화율에 따라 스티렌과 말레산 무수물의 비율을 변화시키면서 연속적으로 첨가하여 연속중합함으로써 조성비가 균일한 공중합체를 제조하고자 하였으나, 실제로 공중합체의 조성을 균일하게 만들기 어렵고, 90 % 이상의 중합전환율을 확보하기가 어려우며, 중합시간이 오래 소요되는 등의 문제점이 있다.
- <8> 일본공개특허공보 소58-180506호, 일본공개특허공보 평2-4806호, 일본공개특허공보 평6-56921호, 및 일본공개특허공보 평9-100322호는 반응압출법을 이용하여 스티렌-말레산 무수물의 공중합체를 가열 용융한 후, 아민류를 연속적으로 반응시킨 후 휘발분을 제거하는 연속 이미드 치환 방법에 대하여 개시하고 있다. 그러나, 상기 방법에 따르면 원료의 공중합체 조성

이 불균일하여 최종 말레이미드 공중합체의 열안정성이 충분하지 않으며, 이미드 치환 반응의 수율이 낮아 잔존 아민류에 의한 색조 열화 현상이 발생하는 등의 문제점이 있다. 또한, 압출기를 이용하여 이미드 치환하는 방법은 첨가하게 되는 아민류의 양이 말레산 무수물의 진기 함량의 2~3 배이며, 이에 따라 미반응 아민류가 다량 남아 최종 수지의 물성을 저하시키기 때문에, 이를 분리 제거하는 복잡한 공정이 필요하게 된다.

<9> 또한 일본공개특허공보 제2001-329021호는 말레이미드계 공중합체의 연속적 제조방법에 대하여 개시하고 있으나, 이 방법 또한 스티렌과 말레산 무수물의 공중합이 10 시간 이상 소요되며, 이미드 치환 반응도 8 시간 이상으로 소요되어 반응효율이 매우 저하된다는 문제점이 있다.

<10> 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 본 발명자는 대한민국 출원번호 제2002-0083480호에서 제2공정에서 중합억제제를 이용하여 부가반응을 최소화하고, 반응속도를 개선하고자 하였으나, 제1공정에서 미반응된 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 피할 수 없었으며, 이에 따라 최종 고분자에 다량의 불순물을 포함하게 된다는 문제점이 있었다.

<11> 따라서, 최종 생성물에 불순물이 없이 내열성을 향상시킬 수 있는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 대한 연구가 더욱 필요한 실정이다.

#### 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 중합전환율이 90 % 이상으로 이미드 치환 반응의 효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가질 뿐만 아니라, 동시에 내열성, 내후성, 및 기계적 물성을 현저히 향상시킬 수 있는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.



<13> 본 발명의 다른 목적은 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화하여 내열성을 현저히 향상시킬 수 있는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

<14> 본 발명의 또다른 목적은 중합전환율이 90 % 이상으로 이미드 치환 반응의 효율이 우수하며, 동시에 내열성, 내후성, 및 기계적 물성이 우수한 이미드 치환 공중합 수지를 제공하는 것이다.

### 【발명의 구성】

<15> 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 연속괴상중합 또는 용액중합에 의한 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 있어서,

<16> a) 반응기에

<17> i) 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물; 및

<18> ii) 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼  
<19> 합물

<20> 을 각각 분리 투입하여 중합시키는 단계;

<21> b) 상기 a)단계의 반응기에 연결되는 분리기에 상기 제조한 중합체를  
<22> 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하는 단계;

<23> c) 상기 b)단계의 분리기에 연결되는 반응기에

<24> i) 상기 b)단계에서 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합체 용  
<25> 액체; 및

<26> ii) 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지



- <27>           는 혼합물
- <28>           을 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시키는 단계
- <29>           를 포함하는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법을 제공한다.
- <30>           또한 본 발명은 상기 방법으로 제조되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법을 제공한다.
- <31>           이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <32>           본 발명자들은 최종 생성물에 불순물이 없이 내열성을 향상시킬 수 있는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 대하여 연구하던 중, 반응기에 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼합물을 각각 분리 투입하여 중합시킨 중합체를 상기 반응기에 연결되는 분리기에 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거한 후, 상기 분리기에 연결되는 반응기에 상기 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합체 용융체와 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지는 혼합물을 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시킨 결과, 이미드 치환 반응시 발생할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화하여 내열성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 중합전환율이 90 % 이상으로 반응효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가짐을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.
- <33>           본 발명의 연속피상중합 또는 용액중합에 의한 이미드 치환 공중합 수지의 제조에 있어서, 이미드 치환 공중합 수지는 반응기에 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼합물을 각각 분리 투입하여 중

합시키고, 분리기에 상기에서 제조한 중합체를 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거한 후, 상기 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합체 용융체와 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지는 혼합물을 반응기에 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 한다.

<34> 즉, 본 발명은 연속괴상중합 또는 용액중합으로 내열 공중합 수지를 제조하는 방법으로 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물계를 공중합하여 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 제조한 후, 상기 스티렌-말레산 무수물 공중합체에 제1급 아민을 가하여 이미드 치환 반응시켜 말레이미드계 공중합 수지를 제조함에 있어서, 스티렌-말레산 무수물 공중합체 제조 후 분리기를 이용하여 공중합시 미반응된 방향족 비닐 단량체, 불포화 디카르복실산 무수물, 용매 등을 제거함으로써 이미드 치환 반응에서 발생할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화하는 것을 특징으로 한다.

<35> 본 발명의 제조방법을 자세히 설명하면 다음과 같다.

<36> a) 방향족 비닐 단량체 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 중합

<37> 본 단계는 반응기에 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼합물을 각각 분리 투입하여 중합시키는 단계이다.

<38> 본 발명에 사용되는 상기 방향족 비닐 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, 또는 클로로 스티렌 등의 스티렌 단량체 또는 그 치환체를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스티렌을 사용하는 것이다.

<39> 상기 방향족 비닐 단량체는 원료물질인 방향족 비닐 단량체과 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체과 용매로 이루어지는 혼합물에 20 내지 60 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 60 중량%를 초과할 경우에는 최종 수지가 충분한 내열성을 가지기 어렵다는 문제점이 있다.

<40> 본 발명에 사용되는 상기 개시제는 유기 과산화물 또는 아조(azo) 화합물을 사용할 수 있다. 상기 유기 과산화물로는 케톤 퍼옥사이드, 퍼옥시 케탈, 하이퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 디아크릴 퍼옥사이드, 퍼옥시에스터, 퍼옥시 디카본네이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸시클로hex산 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드, 1,1-디부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로hex산, 1,1-디부틸퍼옥시시클로hex산, 2,2-디-부틸퍼옥시부탄, 2,2,4-트리메틸펜틸-2-하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸 퍼옥시)hex산, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 트리스-(t-부틸퍼옥시)트리아진, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로hex산, 또는 디-t-부틸퍼옥시hex사하이드로테레페탈레이트로 등을 사용할 수 있다. 상기 아조 화합물로는 1,1-아조비스(사이클로hex산-1-카본니트릴), 아조디-티-옥탄-2-사이아노-2-프로필아조포름아마이드, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피노에이트), 또는 2,2-아조비스(2-하이드록시메틸프로피오니트릴) 등을 사용할 수 있다.

41> 상기 개시제는 원료물질에 0.01 내지 0.1 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.01 중량% 미만일 경우에는 중합율이 저하된다는 문제점이 있으며, 0.1 중량%를 초과할 경우에는 원하는 분자량을 얻을 수 없고, 반응기 제열이 어렵다는 문제점이 있다.

- <42> 본 발명에 사용되는 상기 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 말레산, 이미드산, 시트라콘산, 또는 아코니토산 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 말레산 무수물을 사용하는 것이다.
- <43> 상기 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 원료물질에 10 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 10 중량% 미만일 경우에는 원하는 내열성을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.
- <44> 본 발명에 사용되는 상기 용매는 케톤류 용매, 디메틸 포름아미드, 또는 디메틸 설펝사이드 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로헥사논, 메틸이소부틸 케논(MIBK), 또는 아세톤 등의 케톤류 용매를 사용하는 것이고, 더욱 바람직하게는 메틸 에틸 케톤, 시클로헥사논, 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이다.
- <45> 상기 용매는 원료물질에 20 내지 60 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 20 중량% 미만일 경우에는 용매에 비하여 단량체 총량(불포화 디카르복실산 무수물 단량체 + 방향족 비닐 화합물)이 너무 많아져 반응 공정에서 고분자 혼합물의 점도가 너무 높아지고, 반응열 억제가 어려워 반응 공정상 문제를 야기시킬 수 있으며, 60 중량%를 초과할 경우에는 단량체 총량에 비한 용매의 함량이 너무 많아져 수지의 분자량이 작아지고, 분리기에서 용매 및 미반응 단량체의 분리 효율이 저하된다는 문제점이 있다.
- 46> 상기와 같은 원료물질은 연속적으로 구성된 1 개 이상의 반응기에 투입하여 중합된다. 이때, 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 단량체는 상온의 조건에서도 중합이 일어나므로 반응기에 각각 분리하여 투입하는 것이 바람직하다.

- <47> 상기 분리투입은 통상의 방법이 사용될 수 있으나, 방향족 비닐 단량체와 개시제로 이루어지는 혼합물과 불포화 디카르복실산 무수물 단량체와 용매로 이루어지는 혼합물로 각각 나누어 반응기에 투입하는 것이 좋다.
- <48> 상기 반응기는 연속 교반 탱크 반응기(continuous stirred tank reactor: CSTR), 관형 반응기(plug flow reactor), 또는 다단 반응기 등을 사용할 수 있으며, 특히 연속 교반 탱크 반응기를 사용하는 것이 바람직하다.
- <49> 상기 중합은 60~170 °C의 온도에서 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 80~150 °C의 온도에서 실시되는 것이며, 가장 바람직하게는 90~130 °C의 온도에서 실시되는 것이다. 중합온도가 60 °C미만일 경우에는 원하는 중합율을 확보할 수 없으며, 170 °C를 초과할 경우에는 원하는 분자량을 얻을 수 없다는 문제점이 있다.
- <50> 상기와 같은 단계를 거친 스티렌-말레산 무수물 공중합체는 불포화 디카르복실산 무수물 단량체의 중합율이 적어도 90 중량%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 적어도 95 중량%인 것이다.
- <51> b) 미반응 단량체 제거
- <52> 본 단계는 상기 a)단계에서 제조한 중합체를 상기 반응기에 연결되는 분리기에 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하는 단계이다. 즉, 상기 a)단계에서 중합된 용액을 연속적으로 분리기에 공급하여 미반응 방향족 비닐 단량체, 미반응 불포화 디카르복실산 무수물 단량체, 용매 등의 휘발성 성분을 제거하는 단계이다.

- <53> 상기 분리기는 속성 증발기(flash evaporator), falling strand devolatilizer, 박막식 농축기(thin film evaporator) 또는 vented extruder 등을 사용할 수 있으며, 특히 falling strand devolatilizer가 공정 적용상 바람직하다.
- <54> 상기 falling strand devolatilizer에서 미반응 단량체 및 용매 분리시 운전 조건은 150~300 °C의 온도, 20~200 torr의 압력인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 170~250 °C의 온도, 30~100 torr의 압력인 것이다.
- <55> 상기 분리기에서 제거되는 미반응 단량체 및 용매는 분리기에 투입되기 전 함량 대비 적어도 85 중량%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 적어도 90 중량%인 것이다.
- <56> 본 단계를 거친 중합체 용융체는 이미드 치환 반응에서 발생할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화함으로써 최종 생성물에 불순물이 없으며, 내열성을 향상시킬 수 있다.
- <57> c) 이미드 치환 반응
- <58> 본 단계는 상기 b)단계의 분리기에 연결되는 반응기에 상기 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합 용융체와 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지는 혼합물을 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시키는 단계이다.
- <59> 본 발명에서 사용되는 제1급 아민은 메틸 아민, 에틸 아민, 프로필 아민, 부틸 아민, 헥실 아민, 시클로헥실 아민, 데실 아민, 아닐린, 톨루이딘, 클로로페닐 아민, 또는 브로모페닐 아민 등이 사용될 수 있으며, 특히 아닐린을 사용하는 것이 바람직하다.
- <60> 상기 제1급 아민류는 분리기에서 공급되는 공중합 용융체내의 불포화 디카르복실산 무수물의 함량에 대하여 0.5 내지 2.0 몰비로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.5 몰비 미



만으로 포함될 경우에는 고분자의 열안정성 및 가공성이 저하된다는 문제점이 있으며, 2.0 볼비를 초과할 경우에는 미반응된 잔류 제1급 아민의 제거에 어려움이 있으며, 수지의 색이 변하게 된다는 문제점이 있다.

- <61>      상기 제1급 아민은 혼합물(제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매의 혼합물)에 10 내지 40 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.
- <62>      본 발명에 사용되는 상기 이미드 치환 반응 활성 촉매는 트리메틸아민, 트리에틸아민, 또는 트리부틸아민 등의 제3급 아민을 사용할 수 있다.
- <63>      상기 이미드 치환 반응 활성 촉매는 제1급 아민에 대하여 최대 10 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 10 중량%를 초과할 경우에는 더 이상의 이미드 치환반응의 효율을 증가시킬 수 없다는 한계가 있다.
- <64>      본 발명에 사용되는 상기 용매는 상기 a)단계에서 기재한 것과 동일한 성분을 사용할 수 있다. 상기 용매는 이미드 치환 반응에 투입되는 수지(미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합 용융체)의 0.5 내지 1.5 배로 포함되는 것이 바람직하다. 그 함량이 0.5 배 미만일 경우에는 높은 점도로 인하여 이미드화 반응 효율이 저하되고, 공정상에 어려움이 있으며, 1.5 배를 초과할 경우에는 이후 실시되는 휘발 공정에 부담을 주게 된다는 문제점이 있다.
- <65>      상기와 같은 b)단계의 분리기를 통해 배출되는 공중합 용융체와 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어진 혼합물을 균일하게 혼합하고 충분히 용해시킨 후 반응기에 투입한다.



- <66> 이때, 상기 이미드 치환 반응은 연속적으로 구성된 1 개 이상의 반응기에서 실시되며, 이때 반응기는 연속 교반 탱크 반응기(continuous stirred tank reactor: CSTR), 관형 반응기(plug flow reactor), 또는 다단 반응기 등을 사용할 수 있다.
- <67> 상기 이미드 치환 반응은 100~250 °C의 온도에서 실시되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 120~200 °C의 온도에서 실시되는 것이며, 가장 바람직하게는 130~170 °C의 온도에서 실시되는 것이다. 상기 반응온도가 100 °C 미만일 경우에는 원하는 반응율을 얻을 수 없으며, 250 °C를 초과할 경우에는 제1급 아민의 분해반응이 일어날 수 있다는 문제점이 있다.
- <68> 상기와 같은 단계를 거친 말레이미드계 공중합체는 제1급 아민의 반응 수율이 적어도 70 몰%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 적어도 85 몰%인 것이며, 가장 바람직하게는 적어도 90 몰%인 것이다. 상기 제1급 아민의 반응 수율이 70 몰% 이하일 경우 말레이미드계 공중합체의 내열성 및 열안정성이 낮다는 문제점이 있다.
- <69> 상기와 같이 제조한 본 발명의 이미드 치환 공중합 수지는 방향족 비닐계 단중합체(폴리스티렌)의 함량이 최대 3 중량%인 것이 바람직하다. 상기 방향족 비닐계 단중합체의 함량이 3 중량%를 초과할 경우에는 수지의 내열성을 감소시키고, 기계적 물성을 해치게 된다는 문제점이 있다.
- <70> 상기와 같은 단계를 포함하는 본 발명의 방법에 따라 제조된 이미드 치환 공중합 수지는 이미드 치환 반응시 발생할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화하여 내열성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 중합전환율이 90 % 이상으로 반응효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가진다.

<71> 또한 본 발명은 상기의 방법으로 제조되는 이미드 공중합 수지를 제공하는 바, 상기 이미드계 공중합 수지는 방향족 비닐계 단중합체(폴리스티렌)의 함량이 최대 3 중량%이며, 유리전이온도(Tg)가 170 내지 190 °C로 내열성이 우수한 특징이 있다. 또한, 상기 이미드계 공중합 수지는 중합전환율이 90 % 이상으로 이미드 치환 반응의 효율이 우수하며, 동시에 내열성, 내후성, 및 기계적 물성이 우수한 장점이 있다.

<72> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<73> [실시예]

<74> 실시예 1

<75> 각각 3 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 2 개의 수직원통형 반응기가 직렬로 배열된 반응기에서 실시하였다.

<76> (제1공정)

<77> 먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에 스티렌 38.2 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.01 중량%, 및 α-메틸스티렌 다이머 0.2 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 16.4 중량%, 메틸에틸케톤 16.4 중량%, 및 시클로헥사논 29.1 중량%의 혼합물을 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크로부터 일정한 유속으로 제1반응기에 원료 물질을 투입하여 중합하였다. 제1반응기에서 분리기로 중합액이 연속적으로 투입될 때, 중합액의 중합 전환율은 70 중량% 이상이 되도록 하였다. 이때, 반응기의 온도는 120 °C로 유지하였다.

<78> (제2공정)

<79> 상기 제1반응기를 거친 중합액을 falling strand devolatilizer 방식의 분리기에 투입하고, 분리기내 온도를 180 °C, 압력을 250 torr로 유지하면서 미반응된 단량체와 용매를 제거하였다.

<80> (제3공정)

<81> 그 다음, 제2반응기에 상기 분리기에서 배출된 중합액에 제1공정에서 사용한 말레산 무수물과 동일한 몰수의 아닐린, 상기 아닐린의 3/100 배의 트리에틸아민, 및 상기 아닐린의 5 배의 메틸에틸케톤 및 시클로 헥사논의 혼합 용매를 함유하는 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 140 °C로 유지하였다.

<82> 실시예 2

<83> 각각 3 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 3 개의 수직원통형 반응기가 직렬로 배열된 반응기에서 실시하였다.

84> (제1공정)

85> 먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에 스티렌 43.5 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.03 중량%, 및  $\alpha$ -메틸스티렌 다имер가 0.1 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 15.0 중량%, 메틸에틸케톤 15.0 중량%, 및 시클로헥사논 26.5 중량%의 혼합물을 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크로부터 일정한 유속으로 제1반응기에 원료 물질을 투입하여 중합하였다. 제1반응기에서 제2반응기로 중합액이 연속적으로 투입될 때 중합액의 중합 전환율은 60 중량% 이상이였으며, 상기 제2반응기에 말레산 무수물 26.5 중량%, 메틸에틸케톤 26.5 중량%, 및 시클로헥사논 47.0 중량

%의 혼합물을 제1반응기에 투입되는 원료 물질의 20 중량%가 되도록 투입하여 더욱 중합하였다. 이때 반응기의 온도는 제1반응기를 100 °C, 제2반응기를 120 °C로 각각 유지하였다.

<86> (제2공정)

<87> 상기 제2반응기를 거친 중합액을 falling strand devolatilizer 방식의 분리기에 투입하고, 분리기내 온도를 180 °C, 압력을 250 torr로 유지하면서 미반응된 단량체와 용매를 제거하였다.

<88> (제3공정)

<89> 그 다음, 제3반응기에 상기 분리기에서 배출된 중합액과 제1공정에서 사용한 말레산 무수물과 동일한 몰수의 아닐린, 상기 아닐린의 2/100 배의 트리에틸아민, 및 상기 아닐린의 5 배의 메틸에틸케톤 및 시클로 헥사논 혼합 용매를 함유하는 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 140 °C로 유지하였다.

<90> 실시예 3

<91> 각각 2 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 2 개의 수직원통형 반응기가 직렬로 배열된 반응기에서 실시하였다.

<92> (제1공정)

<93> 먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에는 스티렌 52.4 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.03 중량%, 및  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.1 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 13.1 중량%, 메틸에틸케톤 13.1 중량%, 및 시클로헥사논 21.4 중량%의 혼합물을 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크

로부터 일정한 속도로 제1반응기에 원료 물질을 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크로부터 일정한 속도로 제1반응기에 원료 물질을 투입하여 중합하였다. 제1반응기에서 분리기로 중합액이 연속적으로 투입될 때, 중합액의 중합 전환율이 50 중량% 이상이 되도록 하였다. 이때 반응기의 온도는 120 °C로 유지하였다.

<94> (제2공정)

<95> 상기 제1반응기를 거친 중합액을 falling strand devolatilier 방식의 분리기에 투입하고, 분리기내 온도를 200 °C, 압력을 50 torr로 유지하면서 미반응된 단량체와 용매를 제거하였다.

<96> (제3공정)

<97> 그 다음, 제2반응기에 상기 분리기에서 배출된 중합액과 제1공정에서 사용한 말레산 무수물과 동일한 몰수의 아닐린, 상기 아닐린의 3/100 배의 트리에틸아민, 및 상기 아닐린의 5 배의 메틸에틸케톤 및 시클로 헥사논 혼합 용매를 함유하는 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 145 °C로 유지하였다.

<98> 비교예 1

<99> 각각 2 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 2 개의 수직원통형 반응기가 직렬로 배열된 반응기에서 실시하였다.

<100> .먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에는 스티렌 38.2 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.01 중량%, 및 α-메틸스티렌 다이머 0.2 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 16.4 중량%, 메틸에틸케톤 16.4 중량%, 및 시클로헥사논 29.1 중량%를 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크로부터 일

정한 유속으로 제1반응기에 원료 물질을 투입하여 중합하였다. 제1반응기에서 제2반응기로 중합액이 연속적으로 투입될 때 중합액의 중합 전환율은 70 중량% 이상이었으며, 이때 반응기의 온도는 105 ℃로 유지하였다.

<101> 그 다음, 제2반응기에 상기 제1반응기에서 배출된 중합액에 제1공정에서 사용한 말레산 무수물과 동일한 몰수의 아닐린 및 상기 아닐린의 3/100 배의 트리에틸아민의 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 140 ℃로 유지하였다.

102> 비교예 2

103> 각각 2 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 3 개의 수직원통형 반응기가 직렬로 배열된 반응기에서 실시하였다.

104> 먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에는 스티렌 43.5 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.03 중량%, 및 α-메틸스티렌 다이머 0.1 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 15.0 중량%, 메틸에틸케톤 15.0 중량%, 및 시클로헥사논 26.5 중량%의 혼합물을 투입하였다. 그 다음, 각각의 원료 혼합 탱크로부터 일정한 유속으로 제1반응기에 원료 물질을 투입하여 중합하였다. 제1반응기에서 제2반응기로 중합액이 연속적으로 투입될 때 중합액의 중합 전환율은 60 중량% 이상이었으며, 상기 제2반응기에 말레산 무수물 26.5 중량%, 메틸에틸케톤 26.5 중량%, 및 시클로헥사논 47.0 중량%의 혼합물을 제1반응기에 투입되는 원료 물질의 20 중량%가 되도록 투입하여 더욱 중합하였다. 이때, 반응기의 온도는 각각 105 ℃로 유지하였다.



<105> 그 다음, 제3반응기에 상기 제2반응기에서 배출된 중합액에 제1공정에서 사용한 말레산 무수물 총량과 동일한 몰수의 아닐린 및 상기 아닐린의 2/100 배의 트리에틸아민의 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 140 °C로 유지하였다.

<106> 비교예 3

<107> 각각 2 개의 원료 혼합 탱크와 단량체 투입탱크, 및 3 개의 수직원통형 반응기가 배열된 반응기에서 실시하였다.

<108> 먼저, 첫 번째 원료 혼합 탱크에 스티렌 43.5 중량%, 다관능 고온개시제로 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산 0.03 중량%, 및  $\alpha$ -메틸스티렌 다이머 0.1 중량%의 혼합물을 투입하고, 두 번째 원료 혼합 탱크에 말레산 무수물 15.0 중량%, 메틸에틸케톤 15.0 중량%, 및 시클로헥사논 26.5 중량%의 혼합물을 투입하였다. 제1반응기에서 제2반응기로 중합액이 연속적으로 투입될 때 중합액의 중합 전환율은 60 중량% 이상이었으며, 상기 제2반응기에 말레산 무수물 26.5 중량%, 메틸에틸케톤 26.5 중량%, 및 시클로헥사논 47.0 중량%의 혼합물을 제1반응기에 투입되는 원료 물질의 20 중량%가 되도록 투입하여 더욱 중합하였다. 이때, 반응기의 온도는 각각 105 °C로 유지하였다.

<109> 그 다음, 제3반응기에 상기 제2반응기에서 배출된 중합액에 제1공정에서 사용한 말레산 무수물 총량과 동일한 몰수의 아닐린, 상기 아닐린의 2/100 배의 트리에틸아민의 혼합물, 상기 아닐린의 2/100 배의 옥시 테트라메틸피페리딘의 혼합물을 투입하고 이미드 치환 반응시켜 공중합 수지를 제조하였다. 이때 반응기의 온도는 140 °C로 유지하였다.



- <110>      상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 공중합 수지를 이용하여 하기의 방법에 따라 공중합 조성, 분자량, 내열성, 용융지수, 및 폴리스티렌 함량을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- <111>      ㄱ) 공중합 조성 - 원소분석(Elemental Analysis)의 산소원자(O) 및 질소원자(N) 분석을 이용하여 고분자 내에 존재하는 각 원소의 중량을 측정하여 각 단량체의 조성을 분석하였다.
- <112>      ㄴ) 분자량 - 중합된 수지를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 20 mL에 0.2 g의 농도로 제조하고, 0.45  $\mu$ m의 필터로 필터링 후, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC, Waters-Maxima 820)로 중량평균분자량을 구하였다. 이때, 측정조건은 주사(injection)시간을 25 분, 주사(injection)횟수를 1 회, 컬럼온도를 40  $^{\circ}$ C로 고정하였다.
- <113>      ㄷ) 내열성 - 중합된 수지 펠릿을 시차 주사 열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC, Seiko Instruments-SSC5200)를 이용하여 유리전이온도( $T_g$ )를 측정하였다. 이때, 열이력을 동일하게 유지하기 위해서 30~200  $^{\circ}$ C를 승온/감온속도 20  $^{\circ}$ C/min으로 1 회 왕복 실시한 후, 승온속도를 10  $^{\circ}$ C/min로 고정한 상태에서 200  $^{\circ}$ C까지 승온시키면서 측정하였다.
- <114>      ㄹ) 용융지수(Melt Index, MI) - ASTM D-1238에 의거하여 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 공중합 수지를 265  $^{\circ}$ C, 하중 10 kg의 조건하에서 소정의 시험장치로 압출하고, 10 분간 압출량(g/10 min)으로 하여 측정하였다.
- <115>      ㅁ) 폴리스티렌 함량(방향족 비닐계 단중합체 함량) -  $^{13}$ C-NMR 법에 의거하여 최종 말레이미드계 공중합체내의 말레산 무수물에서 엔-페닐 말레이미드기 변화율을 구하고, 고분자 사슬 내의 연속된 방향족 비닐기의 함량을 구한 후, 상기 공중합 조성에서 나온 결과를 이용하여 단중합체의 조성비를 산출하였다.

## &lt;116&gt; 【표 1】

구분	공중합 조성			분자량	내열성 (Tg, °C)	용융지수	폴리스티렌 함량 (중량%)
	스티렌	N-페닐말레 이미드	말레산 무수물				
실시예 1	44.2	52.7	3.1	172,000	183	5.7	0.72
실시예 2	43.1	54.1	2.8	176,000	187	4.7	0.60
실시예 3	51.2	46.1	2.7	163,000	175	9.9	0.49
비교예 1	53.2	41.1	5.7	166,000	164	19.3	11.5
비교예 2	53.0	43.6	3.4	165,000	167	17.2	12.7
비교예 3	43.8	51.4	4.8	183,000	183	6.2	1.72

117> 상기 표 1을 통하여, 본 발명에 따라 방향족 비닐 단량체와 불포화 디카르복실산 무수물 계를 공중합하여 스티렌-말레산 무수물 공중합체를 제조한 후, 분리기를 이용하여 미반응된 단량체를 제거하여 제조한 실시예 1 내지 3의 공중합 수지가 분리기를 거치지 않은 비교예 1 내지 3의 공중합 수지와 비교하여 내열성(유리전이온도)이 높게 나타났으며, 분자량 또한 약간 증가하는 경향을 보였다. 뿐만 아니라, 용융지수의 경우 폴리스티렌 함량과 공중합 조성 중 스티렌 함량이 작을 경우 낮게 나타났으며, 특히 N-PMI의 함량이 높을수록 용융지수가 낮게 나타났다. 또한, N-PMI가 비슷한 수준인 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예 3에서도 폴리스티렌의 함량이 적은 실시예 3의 경우 용융지수가 상대적으로 낮게 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 분리기의 온도가 높은 경우 분자량이 떨어지는 효과를 나타내었으나, 폴리스티렌 함량은 약간 감소됨을 확인할 수 있었다.

## 【발명의 효과】

8> 본 발명에 따라 제조한 본 발명의 이미드 치환 공중합 수지는 이미드 치환 반응시 발생할 수 있는 방향족 비닐 단량체의 부가중합과 불포화 디카르복실산 무수물과 제1급 아민과의 부가반응을 최소화하여 내열성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 중합전환율이 90 % 이

상으로 반응효율이 우수하며, 최종 생성물에 불순물이 없이 균일한 조성을 가지는 효과가 있다

## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

연속피상중합 또는 용액중합에 의한 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법에 있어서,

a) 반응기에

i) 방향족 비닐 단량체 및 개시제로 이루어지는 혼합물; 및

ii) 불포화 디카르복실산 무수물 단량체 및 용매로 이루어지는 혼합물

을 각각 분리 투입하여 중합시키는 단계;

b) 상기 a)단계의 반응기에 연결되는 분리기에 상기 제조한 중합체를 연속적으로 공급하여 미반응 단량체 및 용매를 제거하는 단계;

c) 상기 b)단계의 분리기에 연결되는 반응기에

i) 상기 b)단계에서 미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합체 용액; 및

ii) 제1급 아민, 이미드 치환 반응 활성 촉매, 및 용매로 이루어지는 혼합물

을 연속적으로 공급하여 이미드 치환 반응시키는 단계

를 포함하는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

## 【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 a) i)의 방향족 비닐 단량체가 스티렌,  $\alpha$ -메틸 스티렌, 비닐 톨루엔, t-부틸 스티렌, 클로로 스티렌, 및 치환체로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

### 【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 a) i)의 방향족 비닐 단량체가 원료물질인 방향족 비닐 단량체과 개시제로 이루어지는 혼합물 및 불포화 디카르복실산 무수물 단량체과 용매로 이루어지는 혼합물에 20 내지 60 중량%로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

### 【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 a) i)의 개시제가 케톤 퍼옥사이드, 퍼옥시 케탈, 하이퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드, 디아크릴 퍼옥사이드, 퍼옥시에스터, 퍼옥시 디카본네이트, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸 이소부틸 케톤 퍼옥사이드, 메틸시클로헥산 퍼옥사이드, 아세틸아세톤 퍼옥사이드, 1,1-디부틸퍼옥시-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-디부틸퍼옥시시클로헥산, 2,2-디-부틸퍼옥시부탄, 2,2,4-트리메틸펜틸-2-하이드로퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디-(t-부틸 퍼옥시)헥산, t-부틸쿠밀 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 트리스-(t-부틸퍼옥시)트리아진, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 및 디-t-부틸퍼옥시헥사하이드로테레페탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 유기 과산화물 또는 1,1-아조비스(사이클로헥산-1-카본니트릴), 아조디-티-옥탄-2-사이아노-2-프로필아

조포름아마이드, 디메틸-2,2-아조비스(2-메틸프로피노에이트), 및 2,2-아조비스(2-하이드록시메틸프로피오니트릴)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 아조(azo) 화합물인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 a) i)의 개시제가 원료물질에 0.01 내지 0.1 중량%로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 a) ii)의 불포화 디카르복실산 무수물 단량체가 말레산, 이미드산, 시트라콘산, 및 아코니토산으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 a) ii)의 불포화 디카르복실산 무수물 단량체가 원료물질에 10 내지 30 중량%로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 a)ii)의 용매가 메틸 에틸 케톤(MEK), 시클로헥사논, 메틸이소부틸 케논(MIBK), 및 아세톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 케톤류 용매, 디메틸 포름아미드, 또는 디메틸 설펍사이드인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 a)ii)의 용매가 원료물질에 20 내지 60 중량%로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 a)단계 및 c)단계의 반응기가 연속 교반 탱크 반응기(continuous stirred tank reactor: CSTR), 관형 반응기(plug flow reactor), 또는 다단 반응기인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 11】

제1항에 있어서,

상기 a)단계의 중합이 60~170 °C의 온도에서 실시되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조 방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서,



상기 b)단계의 분리가 속성 증발기(flash evaporator), falling strand devolatilizer, 박막식 농축기(thin film evaporator) 또는 vented extruder인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 b)단계의 분리가 150~300 ℃의 온도, 및 20~200 torr의 압력 하에서 실시되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 14】

제1항에 있어서,

상기 c)ii)의 제1급 아민이 메틸 아민, 에틸 아민, 프로필 아민, 부틸 아민, 헥실 아민, 시클로헥실 아민, 데실 아민, 아닐린, 톨루이딘, 클로로페닐 아민, 및 브로모페닐 아민으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 15】

제1항에 있어서,

상기 c)ii)의 제1급 아민류가 상기 b)단계의 분리기에서 공급되는 공중합 용융체내의 불포화 디카르복실산 무수물의 함량에 대하여 0.5 내지 2.0 몰비로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 16】

제1항에 있어서,

상기 c) ii)의 이미드 치환 반응 활성 촉매가 트리메틸아민, 트리에틸아민, 및 트리부틸아민으로 이루어지는 군으로부터 1 종 이상 선택되는 제3급 아민인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 17】

제1항에 있어서,

상기 c) ii)의 이미드 치환 반응 활성 촉매가 제1급 아민에 대하여 최대 10 중량부로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 18】

제1항에 있어서,

상기 c) ii)의 용매가 이미드 치환 반응에 투입되는 수지(미반응 단량체 및 용매가 제거된 공중합 용융체)의 0.5 내지 1.5 배로 포함되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 19】

제1항에 있어서,

상기 c)단계의 이미드 치환 반응이 100~250 ℃의 온도에서 실시되는 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 20】

제1항에 있어서,

상기 이미드 치환 공중합 수지의 방향족 비닐계 단중합체(폴리스티렌)의 함량이 최대 3 중량%인 이미드 치환 공중합 수지의 제조방법.

【청구항 21】

제1항 기재의 방법으로 제조되는 이미드 치환 공중합 수지.